

(1)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-185322

(43)Date of publication of application : 02.07.1992

(51)Int.Cl.

B29C 55/14

B32B 27/08

B32B 27/28

B32B 27/34

(21)Application number : 02-312162

(71)Applicant : GUNZE LTD

(22)Date of filing : 16.11.1990

(72)Inventor : KURIO HIROKI
MITA AKIRA

(54) MULTI-LAYER FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the stretchability of saponified matter, the accuracy of ununiform section of the multi-layer film concerned and the dispersion of its thickness by a constitution wherein the multi-layer film concerned has a structure prepared by sandwiching saponified ethylene-vinyl acetate copolymer layer in between polyamide-based resin layers and mixed resin of nylon 6 and amorphous polyamide-based resin is employed as at least one of the polyamide-based resins.

CONSTITUTION: The multi-layer film concerned has tree-layer structure consisting of polyamide-based resin layer, saponified ethylene-vinyl acetate copolymer layer, the ethylene content of which is 20-65mol% and the degree of saponification of which is 90% or more, and the polyamide-based resin layer. At least one layer of said polyamide-based resin layer of the multi-layer film concerned, which is formed in flat film and biaxially stretched in succession, is made of mixed resin layer consisting of 50-95wt.% of nylon 6 resin and 50-5wt.% of amorphous polyamide-based resin. In this case, the nylon 6 resin is preferably mixture consisting of 10-95 pts.wt. of aromatic polyamide resin to 100 pts.wt. of nylon 6 resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-185322

⑬ Int. Cl.⁵

B 29 C 55/14
B 32 B 27/08
27/28
27/34

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

7258-4F
7258-4F
6122-4F

⑭ 公開 平成4年(1992)7月2日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 多層フィルム

⑯ 特 願 平2-312162

⑰ 出 願 平2(1990)11月16日

⑱ 発 明 者 栗 生 裕 樹 滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社守山工場内

⑲ 発 明 者 三 田 明 滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社守山工場内

⑳ 出 願 人 グンゼ株式会社 京都府綾部市青野町膳所1番地

明 細 書

1. 発明の名称

多層フィルム

2. 特許請求の範囲

(1)、ポリアミド系樹脂層とエチレン含有量20～65モル%、けん化度90%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層とポリアミド系樹脂層とを備えてなる少なくとも3層構成を有すると共に、フラット状に製膜されかつ逐次2軸延伸されてなる多層フィルムにおける前記ポリアミド系樹脂層の少なくとも一層が、ナイロン6樹脂50～95重量%と非晶質系ポリアミド樹脂50～5重量%との混合樹脂層であることを特徴とする多層フィルム。

(2)、ナイロン6樹脂が、ナイロン6樹脂100重量部に対して芳香族系ポリアミド樹脂10～95重量部含有してなる混合物である請求項1に記載の多層フィルム。

(3)、多層フィルムの酸素透過度が、20..
m²、24H、atm(20℃、65%RH)

以下、このましくは10..
atm(20℃、65%RH)以下である請求項1に記載の多層フィルム。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は包装用フィルムとして好適なフラット状多層フィルムに関する。

<従来の技術>

従来よりエチレン含有量20～65モル%、けん化度90%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(以下けん化物という)層を含む多層フィルムは各種散見されるが、これらは通常ではインフレート法によりチューブ状に作成されており、Tダイ等によりフラット状に押出成型されたものは対象外であった。この理由は通常ではけん化物は延伸を行いにくく、このためにTダイ法によるフラット状フィルムの延伸は一般的でなかったためである。一方インフレート法による製膜ではどうして偏肉精度がもう一つ不十分で、また厚さのバラツキが多い等の問題も生じていた。

特開平4-185322 (2)

<課題を解決するための手段>

こうした状況において、本発明者らはけん化物層を含むフラット状多層フィルムを追究することとなり、ここでけん化物をポリアミド系樹脂層でサンドイッチする構成とすることにより、けん化物自身も延伸しやすくなるという事実に着目し、さらに前記ポリアミド系樹脂の少なくとも一方に、ナイロン6樹脂50～95重量%と非晶質系ポリアミド樹脂50～5重量%との混合樹脂を用いることにより一層延伸しやすくなるという事実に着目し、ついに本発明に到達した。即ち本発明は以上のような基本構成を取ることで、けん化物の延伸性を改良し、ひいては多層フィルム自身の偏肉精度や厚さのバラツキを改善せんとするものである。

次に本発明における課題を解決するための手段を種々述べることにする。

本発明に係るポリアミド系樹脂とはナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン12などの他にナイロン6-66共重合体、ナイ

ロン6-610共重合体などのコポリアミド、芳香族系ポリアミド樹脂、非晶質系ポリアミド樹脂もしくはこれらの混合物等を例示でき、特に制限はない。ここでナイロン6樹脂とは、ε-カプロラクタムを開環重合して得られる周知のものである。また芳香族系ポリアミド樹脂とは主鎖および/または側鎖に芳香族環を有する構造のものならば十分に特に制限はないが、通常では結晶性を有するものが好ましく、更に一般にはメタもしくはパラキシリレンジアミンと炭素が4～12程度のジカルボン酸とから重縮合されたポリキシリレン系重合体を例示できる。就中メタキシリレンジアミンとアジピン酸とから合成されたポリメタキシリレンアジバニドが好適なものとして例示でき、かかる重合体はガスバリアー性、低吸水性、低透湿性等の特性を備えている。

この際、ナイロン6樹脂と芳香族系ポリアミド樹脂をブレンドして用いてもよく、その配合量はナイロン6樹脂100重量部に対して芳香族系ポリアミド樹脂10～95重量部程度が望ましい。

が、この範囲に限定されることなく、適宜にブレンドして用いればよい。

更に非晶質系ポリアミド樹脂とは、結晶性がないものか、結晶性の乏しいもの等を総称しており特に制限はないが、一般には主鎖および/または側鎖等に芳香族環を有する半芳香族性のポリアミドを例示できる。具体的にはテレフタル酸、イソフタル酸等のジカルボン酸とヘキサメチレンジアミン等のジアミンとの重合体、三元共重合等を例示できるが特に制限はない。こうした非晶質系ポリアミド樹脂は高湿時のガスバリアー性に優れ、例えばある種の非晶質系ポリアミドはその25μmフィルムの0%RHの酸素透過度が39cc/m²・24hr(23℃)、100%RHでは17cc/m²・24hr(23℃)程度の値を確保することもできる。

本発明に係る多層フィルムとしては、ポリアミド系樹脂層とエチレン含有量20～65モル%、けん化度90%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層とポリアミド系樹脂層とを備えて

なる少なくとも3層構成を有し、かつその少なくとも一層が、特定構成のポリアミド系樹脂であり、かかる多層フィルムのトータルの厚さについては、特に制限はないが、通常8～100μ、好ましくは10～60μ程度を例示できる。尚前記したポリアミド系樹脂やけん化物中にはその他適宜の第三成分が添加されていてもいこうに差しつかえない。

この際、多層フィルムの構成としては3層以上、好ましくは3～7層程度のものを例示できる。多層化する際、他の層として使用する樹脂は特に制限はなく、各種の樹脂層を適宜に組み合わせ用いればよい。通常用いられる樹脂としてはオレフィン系重合体を先ず例示できる。こうしたオレフィン系重合体としては、例えばオレフィン類の単独重合体、相互共重合体、他の共重合可能なモノマー例えば他のビニル系モノマー等との共重合体及これらの変性共重合体等を例示できる。具体的には例えば低密度から高密度に互る各種密度のポリエチレン(線状低密度ポリエチレンを含

特開平4-185322(3)

む)、ポリプロピレン、ポリブテン、これらの相互共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、変性ポリオレフィン系樹脂等を例示できる。ここで変性ポリオレフィン系樹脂としては、上記オレフィン類の単独又は共重合体等に例えばマレイン酸、フマル酸、アクリル酸、その他適宜の不飽和カルボン酸又はその酸無水物、エステル若しくは金属塩等の誘導体を共重合例えばグラフト共重合した変性重合体を代表的なものとして例示でき、上記変性重合体の単独又は他の成分、例えば他のオレフィン系重合体との混合物等も前記変性ポリオレフィン系樹脂の中に含まれる。こうした変性ポリオレフィン系樹脂は多層とする際の接着性樹脂として好適に使用され得るものであり、その他このような接着性樹脂としてはアイオノマー樹脂、エチレン-エチル-アクリレート樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体等を例示でき特に制限はない。

また前記したオレフィン系重合体のうち特に好

ましいものは低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、アイオノマー樹脂、変性ポリオレフィン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体等である。上記オレフィン系重合体は単独で或は2種以上混合して用いられ得る。こうしたオレフィン系重合体からなる層は必要ならばヒートシール層として使用することも可能であり便利である。

またけん化物以外のガスバリアー性樹脂も他の層に用いられる樹脂の一つとして例示でき、こうしたガスバリアー性を有する樹脂には、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、更にはポリエステル系樹脂等も例示できる。

多層フィルムを構成する各層の樹脂として種々の組合わせを採用できることは以上の説明で明らかであるが、更に好ましい組合わせ例を例示すると以下の通りである。尚下記において各アルファベット記号は下記の樹脂を表示するものとする。

- A: ポリアミド系樹脂
- B: 変性ポリオレフィン系樹脂
- C: オレフィン系重合体
- D: けん化物
- A/D/A、A/D/A/B/C、
- C/B/A/D/A/B/C、
- B/A/D/A/B/C、
- A/D/B/A/B/C

尚上記における一つが多層フィルム中で、Bが夫々異なっている種類の変性ポリオレフィン系樹脂を用いても、同じ種類のものを用いてもよく、さらにCについても夫々異なっている種類のオレフィン系重合体を用いても、同じ種類のものを用いてもよいことは勿論である。

上記組合せにおいてBをアイオノマー樹脂に代えたもの等を使用することもできる。

本発明に係るポリアミド系樹脂層の厚さについては通常一層につき2~35 μ 、好ましくは3~20 μ 度が望ましく、けん化物の厚さについては通常1~30 μ 、好ましくは2~20 μ が望まし

く、必要に応じ加えられる接着性樹脂層並びにオレフィン系重合体層の厚さについては適宜でよい。勿論これらの記載は特に制限はなく、必要に応じあらゆる値のものが使用可能である。また多層フィルムの酸素透過度については、20 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{H} \cdot \text{atm}$ (20℃、65%RH)以下、好ましくは10 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{H} \cdot \text{atm}$ (20℃、65%RH)以下程度が望ましいが、勿論これらの値は特に制限はなく、必要に応じあらゆる値のものが使用可能である。

更に、本発明の多層フィルムは熱収縮性を有していても、熱収縮性が乏しいか、熱収縮性を実質的に有しなくてもよく、この際、熱収縮性を有する多層フィルムの熱収縮率や熱収縮性が乏しいか、熱収縮性を実質的に有しない多層フィルムの熱収縮率について適宜でよく、特に制限を受けるものではないが、その1例をあげると、熱収縮性を有する場合、90℃の熱水浴30秒での熱収縮率が縦方向に5~50%、好ましくは10~30%、横方向に5~50%、好ましくは10~30

特開平4-185322 (4)

%程度であり、実質的に熱収縮性を有しないか、熱収縮性に乏しい場合、90℃の熱水浴30秒での熱収縮率が縦方向に5%未満、好ましくは0~3%、横方向に5%未満、好ましくは0~3%程度である。

本発明はフラット状に製膜されかつ逐次2軸延伸されてなるもので、その具体例について述べる。本発明は、通常Tダイスよりフラット状に共押出製膜すればよい。製膜は特に制限はないが、一般には冷却されたチルロール上に押しキャストして行なわれ、こうして製膜されたフィルムを連続して、もしくは別工程で延伸することにより本発明は達成される。延伸は二軸延伸法を例示でき、一般にはロール延伸機による縦延伸およびテンター延伸機による横延伸が行なわれることにより必要なる延伸が施されるが、延伸手段は特に制限を受けるものではない。延伸条件は多層フィルムに用いる重合体の特質により左右され特に制限はないが、通常では縦方向に2~5倍、横方向に2~6倍（延伸順序は縦、横が逆でも

よい）の2軸延伸を例示でき、縦方向の延伸温度が60~120℃、好ましくは70~100℃の範囲、横方向の延伸温度が70~180℃、好ましくは100~160℃の範囲を例示できる。

延伸の後必要に応じて熱処理を行うが、高度の熱収縮性を必要とする場合は熱処理を行なわないこともある。熱処理はいかなる手段によるもよいが、一般にはテンター延伸機により横延伸に引き続き連続工程で行われることが多い。熱処理を行う際、巾方向に20%以内、好ましくは3~10%に縮小（弛緩）させた状態で行うこともあるが、勿論横延伸時の巾と同じに設定してもよく、また横延伸時以上の巾に設定してもよい。熱処理温度については、熱収縮性を有する多層フィルムを得る場合と、熱収縮性が乏しいか、熱収縮性を実質的に有しない多層フィルムを得る場合では異なっており、前者は高温域、後者は低温域で行われることが多い。例えば、熱収縮性を有する多層フィルムを得るためには、熱処理をテンター延伸機により150℃未満、好ましくは80~

130℃の範囲で、かつ必要ならば巾方向に20%以内、好ましくは3~10%の範囲で縮小させた状態で行うことも可能であり、熱収縮性を有しないか、熱収縮性の乏しい多層フィルムを得るためには、熱処理をテンター延伸機により150℃以上、好ましくは180~250℃の範囲で、かつ必要ならば巾方向に20%以内、好ましくは3~10%の範囲で縮小させた状態を行うことも可能であるが、これらの数値はあくまで一例で、特に制限を受けるものではない。熱収縮性を有するフィルムを得る場合、熱処理は自然収縮を防止する目的で行なわれおり、熱収縮性に乏しいか、熱収縮性を実質的に有しないフィルムを得る場合に行う熱処理の目的（熱収縮性をおさえるため）とは若干目的が異なっている場合がある。

本発明に係る多層フィルムの用途としては食肉、加工肉、レトルト食品、水物食品、電子レンジ用品、冷凍食品等の食品用包装材料、その他各種包装材料をあげることができ、また深絞り容器

等に加工することも可能であるし、その用途については特に制限はなく、あらゆる分野に応用が可能である。

包装材料に用いる際の包装形態としてはオーバーラップ包装、スリーブ包装等をあげることができ、またヒートシールにより袋状としてもよく特に制限はないが、センターシールを施して長尺チューブ状フィルムとした場合は所定の寸法にカットするだけで包装材料として使用することもでき、このような使い方も可能で、特に制限はない。

以上は本発明の好ましい実施態様を例示したもので、本発明はかかる記載に制限を受けることなく、あらゆる実施態様を取ることが可能である。

<実施例1>

ナイロン6樹脂90重量%と非晶質系ポリアミド樹脂10重量%とを含有するポリアミド系樹脂層A、エチレン含有量44モル%、けん化度99%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層（融点-1-6-4℃）-Dが、A/D/Aの順序になるようにTダイスより冷却水の循環するチル

特開平4-185322(5)

ロールに共押出製膜せしめ、フラット状の三層フィルムを得、しかる後80℃のロール延伸機により3倍に縦延伸し、更に140℃の雰囲気の特ンター延伸機により3.5倍に横延伸せしめ、続いて同特ンターにより巾を4%程度縮小せつめつ100℃の雰囲気中で熱固定した。こうして得たフィルムの厚さは、A、D、A=5.5.5μであり、熱水90℃×30秒の熱収縮率は縦方向に15%、横方向に20%であった。こうしたフィルムは偏肉精度も良好で、厚さのバラツキ少なかった。また酸素透過度は、 $7.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ H}$ 、ATM(20℃、65%RH)であった。

<比較例1>

実施例1においてナイロン6のみからなるポリアミド系重合体層を用いる以外、実施例1と同様にして、熱収縮性多層フィルムを得んとし、同条件で延伸を行なったところ、特ンター延伸時に破れが多発し、安定して延伸ができなかった。

<実施例2>

ある)の如く5層フィルムとなるようにした以外、実施例1と同様にして熱収縮性を有する多層フィルムを得た。(以上No.1)

またNo.2として熱処理を210℃の雰囲気中とする以外実施例1と同様にして、熱収縮性の乏しい多層フィルムを得た。

以下実験No.3~6は、同様に製膜し、使用材料、厚さ、延伸温度、熱処理温度を第一表の如く設定したものである。

この際、

LLは 線状低密度ポリエチレン

LL₁は 高融点線状低密度ポリエチレン

LL₂は 低融点線状低密度ポリエチレン

変LLは 変性線状低密度ポリエチレンと線状低密度ポリエチレンの混合物

PAは ナイロン6と非晶質系ポリアミド樹脂の混合物

(実施例1の配合割合)

PPは ポリプロピレン

変PPは 変性ポリプロピレンとポリプロピ

実施例1と同じ樹脂を用い、A/D/Aの順序になるようにTダイスより冷却水の循環するチルロールに共押出製膜せしめ、フラット状の三層フィルムを得、しかる後80℃のロール延伸機により3倍に縦延伸し、更に140℃の雰囲気の特ンター延伸機により3.5倍に横延伸せしめ、続いて同特ンターにより巾を4%程度縮小せつめつ210℃の雰囲気中で熱固定した。こうして得たフィルムの厚さはA、D、A=5.5.5μおよび5.10.5μであり、熱水90℃×30秒の熱収縮率は縦方向に1%、横方向に1%であった。こうしたフィルムは偏肉精度も良好で、厚さのバラツキ少なかった。また酸素透過度は、 $7.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ H}$ 、atm(20℃、65%RH)および $4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ H}$ 、atm(20℃、65%RH)であった。

<実施例3>

実施例1と同じ樹脂を用い、A/D/A/B/C(この際Bは変性線状低密度ポリエチレン系樹脂であり、Cは線状低密度ポリエチレン系樹脂で

レンとの混合物

PA₁は ナイロン6樹脂100重量部と芳香族系ポリアミド樹脂50重量部と非晶質系ポリアミド樹脂重量15重量部(9.1重量%)との混合物

PA₂は ナイロン6-ナイロン66共重合体である。

こうして得た多層フィルムの特徴と好ましい用途の具体例としては、No.1のものは、ボイル食品用、加工肉用ケーシング、食肉用、一般食品用等の熱収縮包装用材料として好んで用いられ、No.2のものはNo.1と同様の特徴を有しNo.1の非収縮分野、その他例えば冷凍食品、各種食品等の包装用材料として好んで用いられ、No.3のものはシール強度をアップせんとしたもので、No.4のものは耐熱性を向上せんとしたもので、No.5のものは耐熱性を向上せしめ、レトルト食品の包装材料として好適なもので、No.6のものは特に高度のガスバリアー性が要求される食品等の包装材料として好適なもの

(以下自纂)

No	解 構 成 と 厚 さ					延伸強度×倍率 総方向×横方向	熱処理 温度	熱収縮率 縦 横	組織 相	硬 度 (ミクロン)	厚さバラツキ
	A	D	A	B	C						
No1	PA 5	EW 5	PA 5	約J 1	LL 1	80×120℃ 3×3.5倍	100℃	15%	25%	3	少ない
No2	PA 5	EW 5	PA 5	約J 2	LL 2	80×120℃ 3×3.5倍	210℃	1%	1%	3	少ない
No3	PA 5	EW 5	PA 5	約J 2	LL 2	80×140℃ 3×3.5倍	210℃	1%	1%	3	少ない
No4	PA 10	EW 10	PA 10	約J 2	LL 2	80×140℃ 3×3.5倍	210℃	1%	1%	3	少ない
No5	PA 10	EW 10	PA 10	約P 5	PP 2	80×140℃ 3×3.5倍	210℃	1%	1%	4	少ない
No6	PA 5	EW 10	PA 5	約J 2	LL 2	80×140℃ 3×3.5倍	210℃	1%	1%	3	少ない

測定法

1. 熱収縮率 90℃で熱水×30秒の値
2. 伸縮精度 テンタークリップをつかみ端より10.0トリミングしたフィルムを、機方向に20倍率に10箇所厚さを測定した時の、最大値と最小値の差

特許出願人 グンゼ株式会社
代表者 羽 室

